

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-243841

(43)Date of publication of application : 07.09.2001

(51)Int.Cl.

H01B 5/14
B32B 7/02
G02B 1/10
H01J 5/16
H05F 1/00
H05K 9/00

(21)Application number : 2000-057973

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 29.02.2000

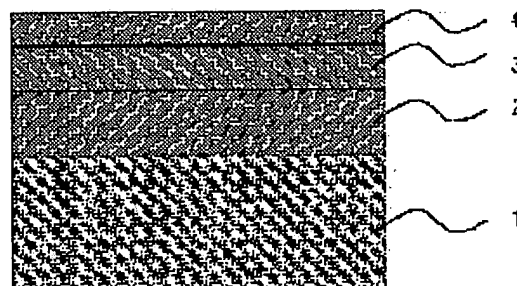
(72)Inventor : MATSUFUJI AKIHIRO

(54) LOW REFLECTION TRANSPARENT CONDUCTIVE LAMINATE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low reflection transparent conductive laminate film used in the front panel of a flat display or the like such as cathode ray tube, plasma display and FED or the like that is superior in preventing electrification, shielding electromagnetic waves, preventing reflection, enhancing mechanical properties, and preventing contamination.

SOLUTION: A low reflection transparent conductive laminate film comprises a hard coat deposited on a transparent substrate, a transparent conductive layer consisting of particles of at least one kind of metal, and a transparent contamination-preventive film layer with a different refractivity from that of the transparent conductive layer formed on an outer layer of the transparent conductive layer to prevent contamination. The transparent contamination-preventive film layer contains a polymer derived from active energy ray polymerizable multifunctional monomer and polymerizable compound with contamination-preventive perfluoroalkyl group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-243841

(P2001-243841A)

(43) 公開日 平成13年9月7日 (2001.9.7)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 B 5/14		H 0 1 B 5/14	A 2 K 0 0 9
B 3 2 B 7/02	1 0 4	B 3 2 B 7/02	1 0 4 4 F 1 0 0
G 0 2 B 1/10		H 0 1 J 5/16	5 E 3 2 1
H 0 1 J 5/16		H 0 5 F 1/00	K 5 G 0 6 7
H 0 5 F 1/00		H 0 5 K 9/00	V 5 G 3 0 7

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-57973(P2000-57973)

(22) 出願日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 松藤 明博

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100101719

弁理士 野口 恭弘

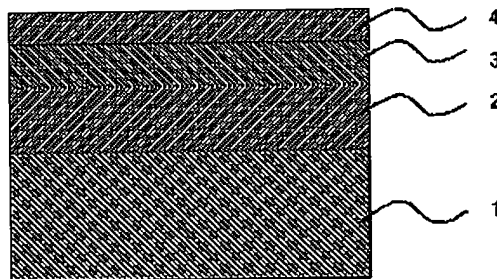
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低反射透明導電性積層フィルム

(57) 【要約】

【課題】 陰極線管やプラズマディスプレイ、F E D等のフラットディスプレイ等の前面板などに用いて優れた帯電防止性、電磁波遮蔽性、反射防止性、機械特性、防汚性に優れた低反射透明導電性積層フィルムを得ること。

【解決手段】 透明基材上にハードコート層と、少なくとも1種の金属からなる粒子を有する透明導電層と、該透明導電層の外層に形成され、この透明導電層の屈折率と異なる屈折率を有する防汚性に優れた透明被膜層とを含む構成からなり、屈折率の異なる透明被膜層が活性エネルギー重合性の多官能性モノマー及び防汚性を有するパーフルオロアルキル基を有する重合性化合物とから誘導される重合体を含有せしめた低反射透明導電性積層フィルム。



(2)

特開2001-243841

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハードコート層と、少なくとも1種の金属からなる粒子を有する透明導電層と、該透明導電層の外層に形成され、該透明導電層の屈折率と異なる屈折率を有する透明被膜層を含む構成を透明基材上に有する低反射導電性積層フィルムであって、該導電性被膜層が活性エネルギー重合性の多官能性モノマーを主体とする化合物、及び、パーフルオロアルキル基を有する重合性化合物から誘導された重合体を含有することを特徴とする低反射導電性積層フィルム。

【請求項2】 前記少なくとも1種の金属からなる粒子が銀あるいは銀を主体とする合金であることを特徴とする請求項1に記載の低反射導電性積層フィルム。

【請求項3】 前記少なくとも1種の金属からなる粒子の粒子サイズが1～100nmであることを特徴とする請求項1又は2に記載の低反射導電性積層フィルム。

【請求項4】 該透明導電層の外層に形成され、この透明導電層の屈折率と異なる屈折率を有する透明被膜層の外側に、フッ素及び/またはシリコンを含有する層を有する請求項1から3いずれか1項に記載の低反射導電性積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた帯電防止効果、電磁波遮蔽効果、反射防止効果、機械特性及び防汚性に優れた低反射導電性積層フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】TVブラウン管やコンピュータディスプレイとして用いられている陰極線管やプラズマディスプレイ及びフィールドエミッションディスプレイは、フェースパネル面に発生する静電気により埃が付着して視認性が低下する他、電磁波を輻射して周囲に悪影響を及ぼすなどの問題点を有している。また陰極線管のフラット化等により、反射防止機能が必要となっている。またフェースパネル面は手が触れたり、汚れを落とすことにより、擦り傷が発生しやすい問題がある。

【0003】帯電防止、電磁波遮蔽および反射防止を目的として、銀等の金属あるいはITO等の導電性金属酸化物を蒸着・スパッタ等で導電性層をフェースパネル面に直接形成させる方法が提案されているが、膜形成には真空処理や高温処理が必要であり、製造費が高価になったり、生産性に問題があった。

【0004】また、ゾルゲル法による塗布方式の導電性薄膜の形成法も提案されているが(羽生等, National Technical Report 40, No. 1, (1994)90)、高温処理が必要であり、透明基材であるプラスチックフィルム上やハードコート上への積層は基材の変質が起こることにより、基材として使用できる素材が限定されてしまう問題があった。

【0005】導電性酸化物微粒子やコロイドを分散させ

2

た透明導電性塗料も提案されているが(特開平6-344489、特開平7-268251)、得られた透明導電性層の導電性が低い問題があった。

【0006】さらに、導電性をあげるため、金属粒子からなる透明導電膜が提案されるようになってきた(特開平9-55175)。透明導電膜上にテトラエトキシシラン等の反射防止塗料を塗布することにより低反射透明導電膜を形成する方法が提案されている(特開平10-142401)。透明基材の上に金属粒子を塗布しただけでは機械強度が弱いという問題や、テトラエトキシシラン等の反射防止塗料は長時間の高温熱処理が必要であり、ゾルゲル法による反射防止層の積層は透明基材の使用が限られてしまう問題が生じてしまい、上記低反射透明導電膜の形成方法ではガラスフェースパネルに直接塗布することしかないという問題があった。

【0007】そこで、設備投資が大きく、高温処理が必要なフェースパネル前面に直接塗膜を形成させる方法に対し、基材に薄膜を形成したものを張り付ける方法も提案されている(滝等, National Technical Report, 42, No. 3 (1996)264-268)。

【0008】これらの薄膜の形成方法は、ITO等の導電性金属酸化物を蒸着・スパッタ等で導電性層を形成させる方法であり、膜形成には真空処理が必要であり、製造費が高価になったり、生産性に問題があった。

【0009】本発明者は、上記の課題を解決するために、金属粒子を使用した透明導電性層とこの透明導電性層と異なる屈折率を有する反射防止層とからなる低反射導電性積層フィルムを提案してきたが、表面の機械特性が不十分である問題があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、帯電防止性、電磁波遮蔽性、反射防止性、機械特性、防汚性に加えて生産性にも優れたフェースパネルに貼り付けることのできる低反射導電性積層フィルムを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、ハードコート層と、少なくとも1種の金属からなる粒子を有する透明導電層と、該透明導電層の外層に形成され、該透明導電層の屈折率と異なる屈折率を有する透明被膜層を含む構成を透明基材上に有する低反射導電性積層フィルムであって、該透明被膜層が活性エネルギー重合性の多官能性モノマーを主体とする化合物、及び、パーフルオロアルキル基を有する重合性化合物から誘導された重合体を含有することを特徴とする防汚性を有する低反射導電性積層フィルムにより解決された。

【0012】本発明において、ハードコート層、透明導電層、透明被膜層を含む構成を透明基材上に有する低反射導電性積層フィルムは、この順序に層配列があるこ

(3)

特開2001-243841

3

とが好ましいが、層配列を変えたり、各層の間に中間層を設けたり、別の機能の層を追加したりすることを排除するものではない。各層は必要に応じて2層以上とすることもできる。本発明の低反射導電フィルムを、TVブラウン管やコンピュータディスプレイとして用いられている陰極線管やプラズマディスプレイやフィールドエミッションディスプレイの表面に直接ラミネートすることにより、PVD法やCVD法を用いる従来の導電性被膜の形成技術やフェースパネル等に直接導電性皮膜等を塗布する方法に比べ、設備も工程も格段に簡易化することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳しく説明する。図1に、本発明の好ましい一実施形態である低反射導電性積層フィルムを示す。透明基材（「基材ベース」ともいう。）の側からハードコート層、金属粒子からなる透明導電層と、その外層に透明導電層と異なる屈折率を有する防汚性の反射防止層から構成されている。更にその外側に防汚層を設けることも可能である。

【0014】本積層フィルムは、ハードコート層を設けたことによりフィルムの傷付を防止し、金属粒子からなる透明導電層が積層されているので導電性であり、帯電が防止されると共に、陰極線管等から輻射される電磁波を効果的に遮断することができ、さらに反射防止層により外部からの反射光を低下させることができ、同時に防汚性により、フィルムの汚れを防止するとともに表面の機械強度を向上させることができる。

【0015】本発明に用いられる基材は、フィルム状のプラスチックフィルムであり、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース等のセルロース樹脂等のフィルムが好ましい。フィルムの厚みは20～500μmが好ましく、薄すぎると膜強度が弱く、厚いとスティフネスが大きくなり付けが困難になり、80～200μmがより好ましい。基材は、可視域の透過率が80%以上の透明基材であることが好ましい。

【0016】本発明に用いるハードコートは公知の硬化性樹脂を用いることが出来、熱硬化樹脂、活性エネルギー硬化性樹脂等がある。活性エネルギー線としては、放射線、ガンマ線、α線、加遠粒子線、電子線、紫外線（近紫外線、中紫外線、遠紫外線、真空紫外線を含む。）等が挙げられるが、紫外線が好ましく使用される。熱硬化性樹脂としては、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の反応性樹脂が挙げられる。活性エネルギー線硬化性樹脂の例としては、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の、活性

4

エネルギー線、特に紫外線硬化性の多官能化合物が挙げられる。

【0017】これらの化合物中には必要に応じて重合開始剤（活性エネルギー線重合開始剤及び/又は熱重合開始剤）を添加することが出来る。また、ハードコート層中には硬度をアップさせるため、充填剤として、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等の金属酸化物の微粒子やコロイダル粒子を添加することができる。これらの粒子の硬さは硬い方が好ましく、モース硬度6以上のものがより好ましい。これらの微粒子の粒子サイズは1～100nmが好ましい。100nmを超えるとヘイズが出やすくなり、1nm以下では分散が難しく充填剤の効果が得難くなる。微粒子の添加量は硬化性プラスチックの50%以下が好ましい。50%以上では膜が脆く、少なすぎると添加した効果が得られない。これらの金属酸化物微粒子は分散及び樹脂との相互作用を大きくするため、表面修飾処理を行うことが好ましい。表面修飾の例としては、アクリル基含有のシランカップリング剤やリン酸、スルホン酸、カルボン酸等の極性基と（メタ）アクリロイルオキシ等の重合性二重結合基とを有する化合物等を挙げることが出来る。

【0018】ハードコートの厚さは2～30μmが好ましく、4～10μmが特に好ましい。さらに必要に応じて、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤を添加したり、コロナ処理、グロー処理等の表面処理を行い、表面の親水性、密着性を向上させることができる。

【0019】本発明の透明導電層は、基本的には少なくとも1種の金属からなる粒子を含有する層からなる。少なくとも1種の金属としては、金、銀、銅、アルミニウム、鉄、ニッケル、パラジウム、プラチナ等の金属あるいはこれらの合金が挙げられる。特に銀が好ましく、さらに耐候性の観点からパラジウムと銀の合金が好ましい。パラジウムの含有量としては5～30wt%が好ましく、パラジウムが少ないと耐候性が悪く、パラジウムが多くなると導電性が低下する。金属粒子の作成方法としては、低真空蒸発法による微粒子の作製方法や金属塩の水溶液を鉄（II）、ヒドラジン、ボロンハイドライド、ヒドロキシエチルアミン等のアミン等の還元剤で還元する金属コロイド作製方法が挙げられる。

【0020】これら金属粒子の平均粒径は1～100nmが好ましく、100nmを超える場合には、金属粒子による光の吸収が大きくなり、このために粒子層の光透過率が低下すると同時にヘイズが大きくなる。また、これら金属粒子の平均粒径が1nm未満の場合には粒子の分散が困難になること、粒子層の表面抵抗が急激に大きくなるため、本発明の目的を達成しうる程度の低抵抗値を有する被膜を得ることができない。透明導電層は実質的に金属粒子のみからなることが好ましく、バインダー等の非導電性のものを含有しないことが導電性の観点から好ましい。

(5)

特開2001-243841

7

8

℃以上がより好ましい。

【0032】本発明の積層フィルムの作製は、基材フィルム上に各層の塗料をディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、ワイヤーバー法等の公知の薄層塗布方法で各層を形成、乾燥して作製することが出来る。各薄層の作成方法としてはワイヤーバーによる方法が好ましい。

*

シクロヘキサノン

337 g

PM-2 (日本化薬(株)製)リン酸基含有メタクリレート

31 g

AKP-G015 (住友化学工業(株)製)7 μ m: 粒径15nm

92 g

上記混合液をサンドミルにて1600rpm、10時間微細分散した。メディアは1mm ϕ のジルコニアビーズを1400g用いた。

【0034】(ハードコート層用塗布液の調製) 表面処理したアルミナ微粒子の43重量%シクロヘキサノン分散液116gに、メタノール97g、イソプロパノール163gおよびメチルイソブチルケトン163gを加えた。混合液に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)200gを加えて溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)7.5gおよび光増感剤(カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製)5.0gを加えて溶解した。混合物を30分間攪拌した後、孔径1 μ mのポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層用塗布液を調製した。

【0035】(2) 銀コロイド塗布液の調製:

(銀コロイド分散液の調整) 30%硫酸鉄(II) FeSO₄ · 7H₂O、40%のクエン酸を調整、混合し、これに10%の硝酸銀溶液を5℃に保持しながら混合し、遠心分離により水洗し、3重量%になるように純水を加え、銀コロイド分散液を調整した。得られた銀コロイド粒子の粒径はTEM観察の結果、粒径は約9~12nmであった。

【0036】(銀コロイド塗布液の調整) 前記銀コロイド分散液100gにイソプロピルアルコールを加え、超音波分散し孔径1 μ mのポリプロピレン製フィルターで濾過して塗布液を調整した。

【0037】(3) 反射防止層用塗布液の調整

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)2gと光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)80mg、光増感剤(カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製)30mg*

表1

フィルム	添加剤	添加量	表面抵抗率	透過率	平均反射率	耐傷性	接触角	防汚性
		(質量%)	(Ω/\square)	(%)	(%)		(°)	

実施例1	A	2	300	68	0.8	Δ	94	O
------	---	---	-----	----	-----	----------	----	---

*【0033】

【実施例】 以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明する。

(1) ハードコート塗料の調製:

(表面処理したアルミナ分散液(M-1)の調製) セラミックコートのパッケージに試薬を以下の量計量した。

※及び表1に記載の化合物を表1に記載の添加量をメチルイソブチルケトン50g、2-ブチルアルコール50gの混合液に加えて溶解した。混合物を30分間攪拌した後、孔径1 μ mのポリプロピレン製フィルターで濾過して低反射防止層用塗布液(A)を調製した。

【0038】(4) (防汚層用塗布液の調製) の調整 熱架橋性含フッ素ポリマー(JN-7214、日本合成ゴム(株)製)にイソプロピルアルコールを加えて、0.2重量%の粗分散液を調製した。粗分散液を、更に超音波分散し、防汚層用塗布液を調製した。

【0039】[実施例1~8] 175 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムにワイヤーバーを用いてハードコート塗布液を膜厚8 μ mになるように塗布・乾燥し、紫外線照射しハードコート層を作製した。コロナ処理を施した後、上記銀コロイド塗布液をワイヤーバーで塗布量が70mg/m²になるように塗布し、40℃で乾燥した。この銀コロイド塗布面に、ポンプで送液した水をスプレーでかけ、エアークイフで過剰の水を除去した後、120℃の加熱ゾーンで搬送しながら、5分の処理を行った。次いで、所定の反射防止層塗布液を膜厚85nmになるように塗布・乾燥し、紫外線照射し、低反射導電性積層フィルムの作製した。

【0040】[実施例9] 実施例4と同様の方法で低反射導電性積層フィルムの作製した。次いで、所定の防汚層用塗布液を膜厚5nmになるように塗布・乾燥し、120℃、10分間熱処理し、防汚層付きの低反射導電性積層フィルムの作製した。

【0041】[比較例1、2] 実施例と同様に、添加剤を添加していない反射防止層塗布液を用いて、実施例4、9と同様の方法で低反射導電性積層フィルムを作製した。

【0042】作製した低反射導電性積層フィルムの特性を測定した結果を表1に示す。

		(6)		特開2001-243841					
9						10			
実施例2	A	5	300	67	0.8	△	100	○	
実施例3	A	10	300	64	0.8	○	105	○	
実施例4	A	20	310	66	0.8	○	108	○	
実施例5	A	30	320	68	0.8	○	110	○	
実施例6	A	50	300	65	0.8	○	110	○	
実施例7	B	20	310	64	0.8	○	104	○	
実施例8	C	20	310	63	0.8	○	105	○	
実施例9	A	20	340	63	0.9	○	110	○	
比較例1	無し	0	300	65	0.8	×	68	△	
比較例2	無し	0	350	65	0.9	×	104	○	

化合物A: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

化合物B: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{OCOC}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CH}_2$

化合物C: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{OCOCH}=\text{CH}_2$

【0043】各測定は以下に示す方法で行った。

(反射防止膜の評価)

(1)表面抵抗率

4端子法表面抵抗率計(三菱化学(株)製「ロレスタF P」)による測定値

(2)透過率

島津製作所(株)製分光光度計(UV-2400PC)を用いて、400~800nmの波長の平均透過率。

(3)平均反射率

分光光度計(日本分光(株)製)を用いて、450~650nmの波長領域における入射光5°における正反射の平均反射率。

(4)耐傷性

#0000のステールウールで、200g/cm²の荷重で、50往復擦った後の傷の付き方の評価(○は、傷が見えない状態、△は細かい傷がわずかに見える状態、×は細かい傷が多く見える状態)。

(5)接触角

フィルムを温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、接触角測定機(協和界面科学(株)製)を用いて測定した水の接触角。

* (6)防汚性

フィルム表面に指紋を付着させ、京レ(株)製トレシーを用いて数回擦ってふき取った状態の評価(○は指紋が完全にふき取れた状態、×は指紋の一部がふき取れずに残った状態)。

【0044】表1より、基材上にハードコート設けたものに銀コロイド層、パーフルオロアルキル基を有する重合性化合物を含有する反射防止層を積層した低反射透明導電性積層フィルムの表面の耐傷性は向上していることが解る。更に、優れた透明導電性、反射防止性、防汚性のすべてを具備していることが解る。

【0045】

【発明の効果】本発明の低反射透明導電性積層フィルムは、簡単な層構成により帯電防止性および電磁波遮蔽性に優れていると共に、表面反射が防止されており、表面の耐傷性が優れ、陰極線管やプラズマディスプレイ等の表面に積層することが可能な電磁波遮蔽、反射防止、表面の汚れ防止機能を付加できる低反射透明導電性積層フィルムを安価に供与出来る。

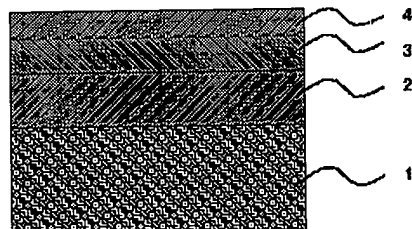
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る低反射導電性積層フィルムの層構成を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 透明基材
- 2 ハードコート層
- 3 透明導電性層
- 4 反射防止層

【図1】



(7)

特開2001-243841

フロントページの続き

(51)Int.Cl.
H05K 9/00

識別記号

F I
G 0 2 B 1/10

キーワード(参考)

Z

F ターム(参考) 2K009 AA01 AA12 AA15 BB24 BB28
CC14 CC24 CC42 DD05 EE03
4F10G AA19 AA36E AB01B AB24B
AB31B AR00A AR00B AR00C
AR00D AR00E BA03 BA04
BA05 BA07 BA10C BA10D
BA10E DE01B EH46A EJ55
GB90 JA20B JD08 JG01B
JK12A JLG6 JN01B JN01C
JN01D JN18 JN18C YY00B
5E321 AA23 BB23 BB25 GG05
5G067 AA53 AA56 BA02 CA02
5G307 FA02 FB02 FC08